

プラズマ生成活性種の気液界面輸送過程の解明

著者	木村 豊
雑誌名	東北大学電通談話会記録
巻	87
号	1
ページ	204-205
発行年	2018-08
URL	http://hdl.handle.net/10097/00123504

修士学位論文要約（平成30年3月）

プラズマ生成活性種の気液界面輸送過程の解明

木村 豊

指導教員：金子 俊郎， 研究指導教員：高島 圭介

Gas-Liquid Interface Transport Process of Reactive Species Generated by Atmospheric Pressure Plasma

Yutaka Kimura

Supervisor: Toshiro Kaneko, Research Advisor: Keisuke Takashima

Atmospheric pressure plasma(APP) has been experimentally examined for life science applications where the unavoidable gas/liquid interface exists. Reactive species (RS) generated by APP, whose generation pathway is complicated, are transported to the living body surface, then might exert effect on the living organism. Therefore this study focused on measurement and analysis on the liquid phase reactive species (RS) using optical absorption spectroscopy and a chemical probe during atmospheric pressure plasma effluent exposure. The results suggest the generation of nitronium ion, which is strong oxidation and nitration species, plays a key role in the gas-liquid interface reactive species transport and reaction processes.

1. はじめに

現在、大気圧非平衡プラズマを用いた生命科学分野への応用が盛んに研究されている。その効果は殺菌・創傷治療・火傷の治療など多岐に渡る。先行研究では大気圧空気プラズマジェットを用いることで、イチゴ炭疽病菌の発芽が抑制される現象が確認されている。これらの作用は大気圧プラズマにより生成される活性種が生体に作用するためである。しかしながら、大気圧プラズマは種々の活性種を過渡的に生成し、かつ多くの短寿命の活性種が反応過程に寄与している。このため、単一の活性種の効果の検証が困難であり、大気圧プラズマの効果はそのほとんどが未解明である。そこで大気圧非平衡プラズマの生命科学分野への応用に向けて、その活性種輸送過程の理解が求められている。

本研究では、プラズマ生成活性種の生成過程解明に向けて、液中化学反応及び気相から液相への活性種の輸送による短寿命活性種の計測を行った。

2. 液中化学反応による活性種計測

図1に実験装置図を示す。プラズマ生成に用いたプラズマジェットは、石英管の内側に高電圧電極、外側に接地電極を巻いた構造であり、石英管上流から空気を流すことによって電極間に空気プラズマが生成される。プラズマにより生成される気相活性種を含むガス（プラズマ活性ガス）をガス流によって下流へと噴霧する。プラズマ活性ガスを循環している溶液へと溶け込ませ、液相活性種として蓄積させた。図2にプラズマ活性ガス噴霧中の循環している溶液中活性種の吸光度

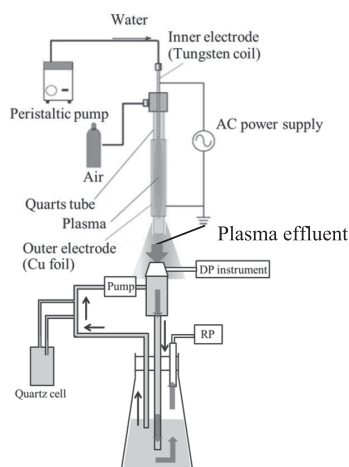


図1 実験装置図。

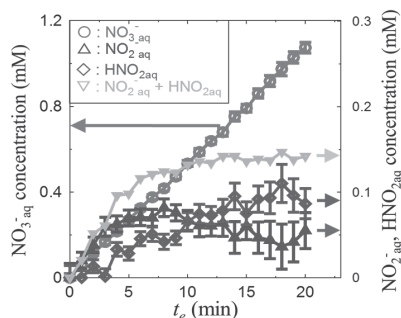
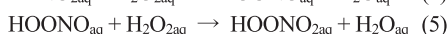
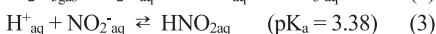


図2 液相活性種濃度の時間発展。

スペクトルにより推定された濃度の時間発展を示す。 NO_3^- aq 濃度が噴霧時間 (t_e) に対して線形的に増加した。また、 NO_3^- aq 生成により溶液の pH が低下する (式 1, 2)。 NO_2^- aq は噴霧時間 (t_e) 8 min 以降減少していることから電離平衡が起こっていることを示唆している (式 3)。しかしながら、 NO_2^- aq と HNO_2 aq の和は飽和する結果となり、 HNO_2 aq を消費する化学反応を示唆する (式 4)。これらの結果から、プラズマ活性ガス噴霧により、 HOONO aq, $\text{HOONO}_{2\text{aq}}$ [1][2]といった殺菌作用が報告されている活性種生成の可能性が示唆された (式 5)



4. 気液界面輸送による短寿命活性種計測

図 3 に p-ヒドロキシフェニル酢酸 (p-Hydroxy Phenylacetic Acid : p-HPA) 濃度に対する NO_3^- aq フラックスを示す。p-HPAaq はニトロ化検出試薬として用い[3]、また p-HPA 溶液は炭酸緩衝液 (Na_2CO_3 : 20 mM) によって pH11 に調整されている。図 3 から p-HPAaq 濃度が 500 μM で NO_3^- aq フラックスが半減した。これは NO_2^+ aq が p-HPAaq と反応することによって、p-ヒドロキシ-m-ニトロ-フェニル酢酸 (p-Hydroxy-m-Nitro-Phenylacetic Acid : p-H-m-N-PAaq) が生成され (式 6)、式 7 の NO_3^- aq 生成反応が起こらなくなるためである。 NO_3^- aq の供給源については式 1, 2 のように $\text{HNO}_{3\text{gas}}$ 及び $\text{N}_2\text{O}_{5\text{gas}}$ であると考えられるが、 N_2O_5 は標準状態でイオン結晶であり、溶解によって NO_2^+ aq を生成する (式 8)。図 3 の条件における $\text{HNO}_{3\text{gas}}$ 及び $\text{N}_2\text{O}_{5\text{gas}}$ の活性種密度はそれぞれ $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、 $4.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であることから、 NO_3^- aq の供給源のほとんどは $\text{N}_2\text{O}_{5\text{gas}}$ であるため

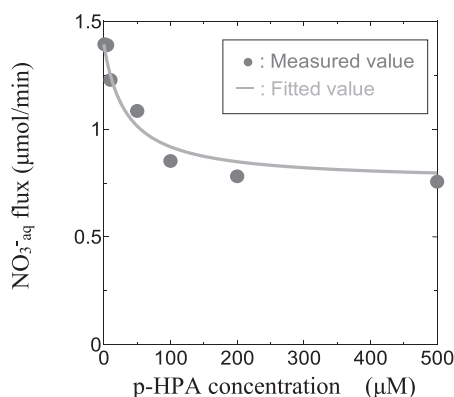


図 3 NO_3^- aq フラックスの p-HPAaq 濃度依存性。

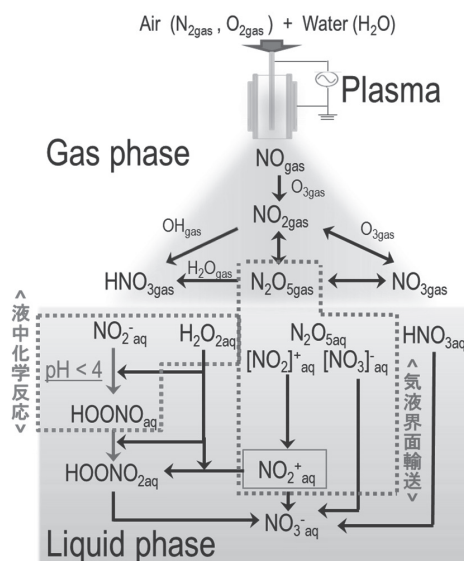
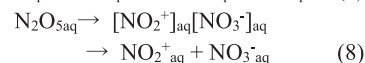
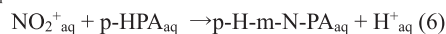


図 4 活性種生成経路。

に NO_3^- aq フラックスが半減したのと考えられる。この結果からプラズマ活性ガス噴霧は気相活性種として $\text{N}_2\text{O}_{5\text{gas}}$ を供給し、溶液の pH に依存せず NO_2^+ aq 供給を行えることを示唆した。



5. まとめ

図 4 に活性種生成経路を示す。プラズマ活性ガス噴霧による活性種計測を行い、液相活性種の蓄積により液中化学反応が起こっていること及びそれに伴う液相短寿命活性種 (HOONO_{aq}) が生成されている可能性を示した。また、活性種の気液界面輸送過程で短寿命活性種である NO_2^+ aq が生成される可能性を示した。化能力を有する活性種の供給の可能性という、大気圧プラズマ応用に貢献する結果であると考えられる。

文献

- 1) P. Lukes, et al.: Plasma Sources Sci. Technol. **23** (2014) 015019.
- 2) S. Ikawa, et al.: J. Phys. D: Appl. Phys. **49** (2016) 425401.
- 3) U. Takayama, et al.: Eur. J. Oral Sci. **117** (2009) 555.